

©1995 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ SiC ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ПАРА В СИСТЕМЕ $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$

*В.В.Зеленин, В.Г.Соловьев, С.М.Старобинец,
С.Г.Конников, В.Е.Челноков*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 20 декабря 1994 г. Принята к печати 21 декабря 1994 г.)

Монокристаллические пленки $6H\text{-SiC}$ были выращены газофазной эпитаксией с использованием термического разложения метилтрихлорсилана в водороде. Эпитаксиальный рост изучался в широкой области температур, $1300\div 1700^\circ\text{C}$, скоростей газовых потоков, $1.5\div 7.5\text{ см/с}$, при мольной концентрации метилтрихлорсилана в пределах $0.1\div 0.002\%$. Важным фактором, влияющим на морфологию слоев, является разориентация подложки на несколько градусов относительно базовой плоскости (0001) в направлении $[11\bar{2}0]$. Обнаружены точечные образования, идентифицированные рентгеновским микроанализом как кремний. Указаны возможные причины появления кремния.

Введение

Успехи в области роста монокристаллов карбида кремния большого диаметра [1] стимулировали исследования в области технологии эпитаксиальных слоев и приборов на их основе. Наибольшее распространение получила технология выращивания SiC эпитаксиальных слоев из газовой фазы. В качестве газообразных источников кремния и углерода чаще других используются силан (SiH_4) и пропан (C_3H_8) [2,3]. Другие системы представлены в литературе в значительно меньшей степени [4].

В данной работе рассматриваются условия роста эпитаксиальных слоев SiC на подложках $6H\text{-SiC}$ в системе метилтрихлорсилан (CH_3SiCl_3)–водород (H_2) и влияние этих условий на морфологию поверхности.

Эпитаксиальный рост SiC осуществляли разложением метилтрихлорсилана (МТС) в реакторе с горячей стенкой в температурном интервале $1350 \div 1700^\circ\text{C}$. Во всех экспериментах температура барбатера с МТС была равной 0°C , что соответствовало давлению паров $6.67 \cdot 10^3 \text{ Па}$ [5]. Используемый нами МТС содержал ди- и три-метилтрихлорсилан в количестве менее 0.01%. Изменение концентрации паров МТС, транспортируемых в реактор, осуществлялось изменением потока водорода через барбатер в пределах $9 \div 26 \text{ мл/мин}$ и потоком разбавления в пределах $1 \div 5 \text{ л/мин}$. Диапазон потоков обеспечивал изменение линейной скорости газовой смеси в реакторе в интервале $v = 1.6 \div 7.5 \text{ см/с}$. Потоки измерялись тепловыми расходомерами типа РРГ. Концентрация МТС приводится в мольных %.

Для эпитаксиального роста использовался горизонтальный водоохлаждаемый реактор из кварцевого стекла, схема которого показана на рис. 1. Нагрев осуществлялся с помощью высокочастотного генератора с рабочей частотой 440 кГц. Ширина индуктора была 100 мм. В качестве нагревателя использовалась труба из стеклоуглерода с внутренним диаметром 38 мм и длиной 300 мм. Нагреватель размещался внутри реактора и одновременно являлся камерой роста, в которую подавалась парогазовая смесь. Снаружи осуществлялась продувка чистым водородом. Аналогично продувалось оптическое окно, расположенное в торце реактора. Использование дополнительных потоков водорода предотвращает паразитное осаждение на стенках и на окне реактора. Температура в реакторе оценивалась с помощью пирометра по излучению, исходящему из зоны нагрева.

В качестве подложек для эпитаксиального роста использовались кристаллы 6H-SiC, полученные методом Лели, размером $5 \times 7 \text{ мм}^2$, *n*-типа проводимости. Исходные пластины были ориентированы в базовой плоскости (0001). Угол разориентации от плоскости (0001) не превышал 0.5° . В ряде экспериментов эпитаксиальный рост проводили на подложках, дополнительно разориентированных в направлении

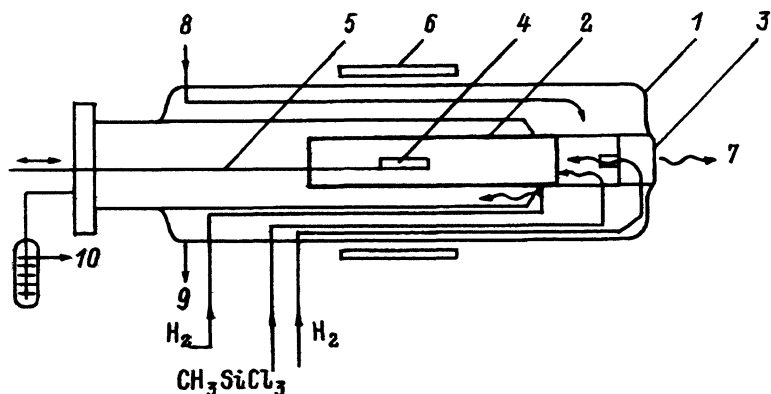


Рис. 1. Схема реактора для эпитаксиального роста SiC из газовой фазы: 1 — кварцевый реактор, 2 — трубчатый нагреватель, 3 — оптическое окно, 4 — подложка с подложкодержателем, 5 — шток, 6 — высокочастотный индуктор, 7 — выход излучения, 8, 9 — ввод и вывод воды, 10 — выход газов.

[1120]. При указанных выше размерах и толщине $400 \div 500$ мкм можно было получить дополнительную разориентацию порядка $1.5 \div 2^\circ$. Обычно для эпитаксиального роста газовой фазы используют подложки с разориентацией $3 \div 5^\circ$.

Для удаления нарушенного слоя, возникающего после механической обработки подложки, использовали операцию окисления. Окисление проводили в отдельном реакторе в атмосфере влажного кислорода в течение 5 ч при температуре 1100°C . Так как плоскость (0001) $6H\text{-SiC}$ полярна и взаимодействует с кислородом по-разному, эту операцию использовали одновременно для идентификации граней. Грань подложки (0001)C окисляется сильнее и визуальнo отличается по цвету от грани (0001)Si. Перед эпитаксиальным ростом окисел стравливался во фтористоводородной кислоте и далее проводилась стандартная операция отмывки в деионизованной воде и органических растворителях.

Подложки располагали на графитовой подставке, которая перемещалась с помощью штока в зону роста.

Обсуждение результатов

Эпитаксиальный рост слоев из газовой фазы является многофакторным процессом. Поэтому конкретизация условий, при которых эпитаксиальные слои растут зеркально-гладкими, является первоочередной задачей. Все эксперименты по росту были проведены на грани (0001)Si. Поверхности выращенных слоев исследовались с помощью оптического (рис. 2, *a, b*, $\times 200$) и растрового электронного (рис. 2, *c-h*) микроскопов.

При температурах $T \sim 1400^\circ\text{C}$ и высокой концентрации МТС ($> 6 \times 10^{-2}\%$) в газовой фазе на поверхности кристалла наблюдается множественное образование зародышей, которое связывают с проявлением кубической фазы $3C\text{-SiC}$ (рис. 2, *a*, образец 2-1). Когда пленка $3C\text{-SiC}$ осаждается на подложке $6H\text{-SiC}$, то возможно проявление двух разных укладок рядов атомов [6]. Различие между этими двумя укладками заключается в повороте на 60° . Когда островки этих двух последовательностей срастаются, то образуются области с границами двойникования. Повышение температуры до 1550°C с одновременным уменьшением концентрации МТС до $4.5 \cdot 10^{-2}\%$ приводит к укреплению блоков (рис. 2, *b*, образец 2-2). Наконец, увеличение линейной скорости потока до 6.3 см/с и температуры до 1680°C приводит к хорошо выраженной монокристаллической эпитаксиальной пленке без двойников (рис. 2, *c*, образец 2-3).

Так же как и в других газофазных эпитаксиальных системах, разориентация подложки в сильной степени сказывается на морфологии поверхности. Уже небольшая разориентация подложки, в 2° , позволяет снизить температуру на 100°C и выращивать при этом относительно гладкие эпитаксиальные слои (рис. 2, *d*, образец 2-4). С другой стороны, увеличение мольной концентрации до $6 \cdot 10^{-2}\%$ и температуры до 1670°C даже при разориентации подложки ведет к пирамидальному росту (рис. 2, *e*, образец 2-5). Наличие ступеней с углами при вершине 120° указывает на наличие гексагональной симметрии полученного слоя. Наилучшие по морфологии эпитаксиальные слои $6H\text{-SiC}$ были

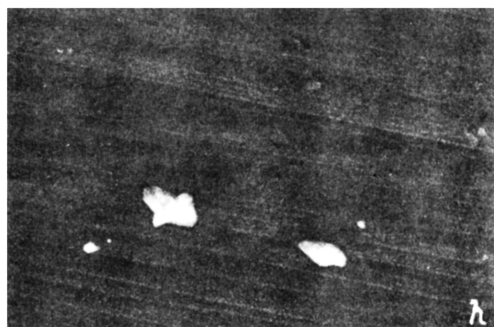
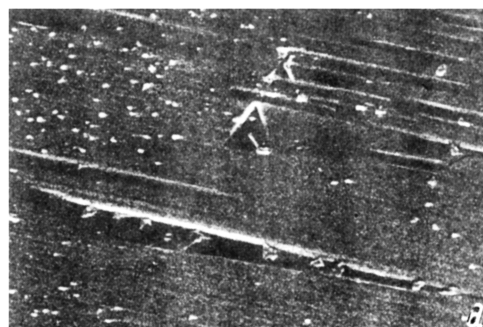
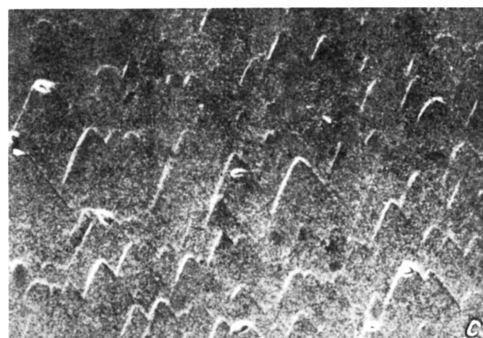
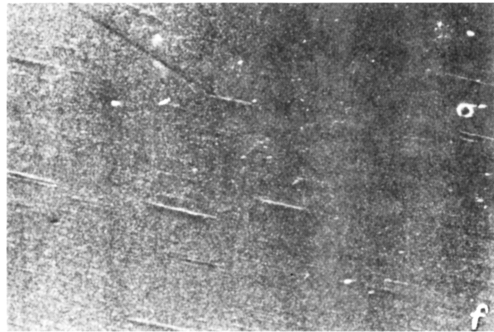
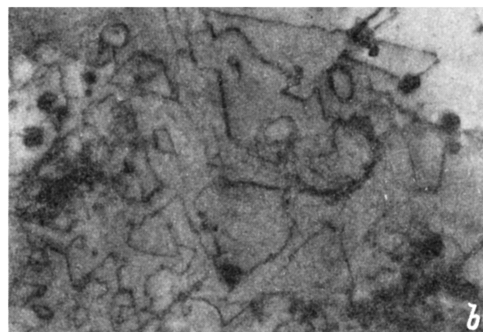
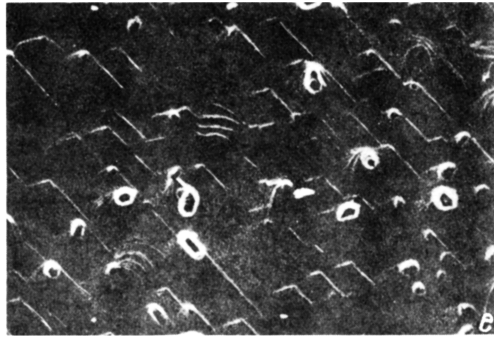
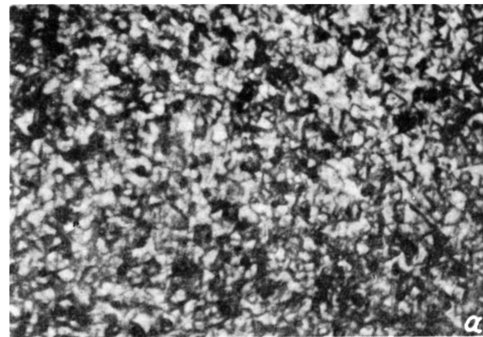
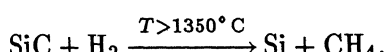


Рис. 2. Изменение морфологии поверхности в зависимости от условий выращивания. (а-г): образцы (2-1)-(2-7) таблицы. *h* — фрагмент поверхности образца 2-4 (*d*), увеличенный в 10 раз.

Параметры	№образца						
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
Температура роста $T, ^\circ\text{C}$	1400	1550	1680	1580	1670	1550	1550
Концентрация МТС, 10^{-2} мол %	≥ 6	~ 4.5	4	4	≥ 6	3.5	3.2
Скорость потока v , см/с	1.6	3.4	6.3	6.3	6.3	6.3	7.5
Угол разориентации, град	0 \div 0.5						2 \rightarrow [11 $\bar{2}$ 0]

выращены на разоринетированных подложках при относительно малых мольных концентрациях МТС ($3.5 \cdot 10^{-2}\%$) и наибольших линейных скоростях потоков ($v = 7.5$ см/с). Условия роста эпитаксиальных слоев, которые соответствуют морфологии поверхностей, показанных на рис. 2, приведены в таблице. Следует отметить, что в ряде образцов на поверхности эпитаксиальных слоев наблюдались мелкие образования, похожие на капли (рис. 2, *d*, образец 2-4). Фрагмент этой поверхности, увеличенный в 10 раз, показан на рис. 2, *h*.

Проведенный нами рентгеновский микроанализ показал, что упомянутые образования являются каплями кремния. Наличие кремниевых капель в [2] связывалось с химической реакцией, протекающей при взаимодействии водорода с поликристаллическим покрытием SiC на графитовой арматуре реактора,



В [7] высказано предположение о том, что в результате взаимодействия CH_3SiCl_3 с H_2 на первоначальной стадии процесса устанавливается метастабильное равновесие, в котором в качестве конденсированной фазы выступают свободные Si и C и уже во вторую очередь SiC. Наши эксперименты по комбинационному рассеянию показали в ряде образцов наличие кремния, однако не показали наличия свободного углерода. Тем не менее, не исключена возможность существования вышеупомянутых механизмов одновременно.

Заключение

Были выращены эпитаксиальные слои 6H-SiC в системе $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ на ориентированных и разориентированных подложках 6H-SiC. Исследованы условия роста и их взаимосвязь с морфологией поверхности. На поверхности ряда образцов обнаружены мелкие точечные образования, идентифицированные как кремний. Указаны возможные причины появления свободного кремния. В дальнейшем предполагается изучить возможность подавления кремниевых включений.

Список литературы

- [1] H.M. Hobgood, J.P. Hugh, J. Gregg, R.H. Hopkins, M. Skowronski. Inst. Phys. Conf. Ser., N 137, Chap. 1 [*The 5th SiC and Related Mater. Cong.* (Washington D.C., 1993)].
- [2] J.A. Powell, L.C. Matus. Springer Proc. in Phys., V. 43. *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials II*, ed. by M.M. Rahman, C.Y.W. Wang, G.L. Harris (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989) p. 14.
- [3] Hiroguki Matesunami. Physica B, **185**, 65 (1993).
- [4] M.S. Saidov, Kh.A. Shamuratov, M.A. Kadyrov. J.Cryst. Growth, **87**, 519 (1988).
- [5] *Справочник по физическим величинам*, под ред. И.С. Григорьевой, Е.З. Мелихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [6] W.S. Yoo, H. Matsunami. Springer Proc. in Phys., v. 71. *Amorphous and Crystalline Silicon Carbide IV*, ed. by C.Y. Rahman, G.L. Harric (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992) p. 66.
- [7] Т.Дж. Льюис. Сб.: *Карбид кремния*, под ред. Г. Хениша, Р. Роя (М., Мир, 1972) с. 310.

Редактор Л.В. Шаронова
